Difusão de Spins em sistemas de POMA/PEO

André Bathista
Orientador: Tito José Bonagamba
Coorientador: Eduardo Ribeiro
Co-worker: Carla Eiras - UFPI

Experimento Spin diffusion

Através do experimento de difusão de spins podemos extrair as seguintes informações:

•A dependência do processo de difusão com o tempo contém informações sobre o tamanho de domínios em materiais heterogêneos, ou seja, este experimento de RMN fornece os valores do tamanho de domínios em nm;

•Nos informa a respeito da interface;

•Determina o coeficiente de difusão das fases do Material, como por exemplo: Materiais poliméricos, blendas poliméricas e polímeros em bloco;

•Em estruturas com pequenos domínios, podemos ver magnetização de equilíbrio sendo mais rápida que um sistema contendo domínios maiores;

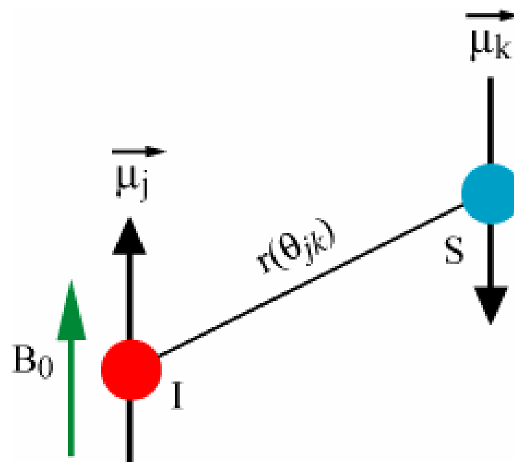
•Valores de Difusão de Spins em polímeros da ordem até 1 nm^2/ms.

Schmidt-Rohr *et. al.*

Spin diffusion depende da Interação Dipolar

Interação dipolar magnética

entre dois spins nucleares



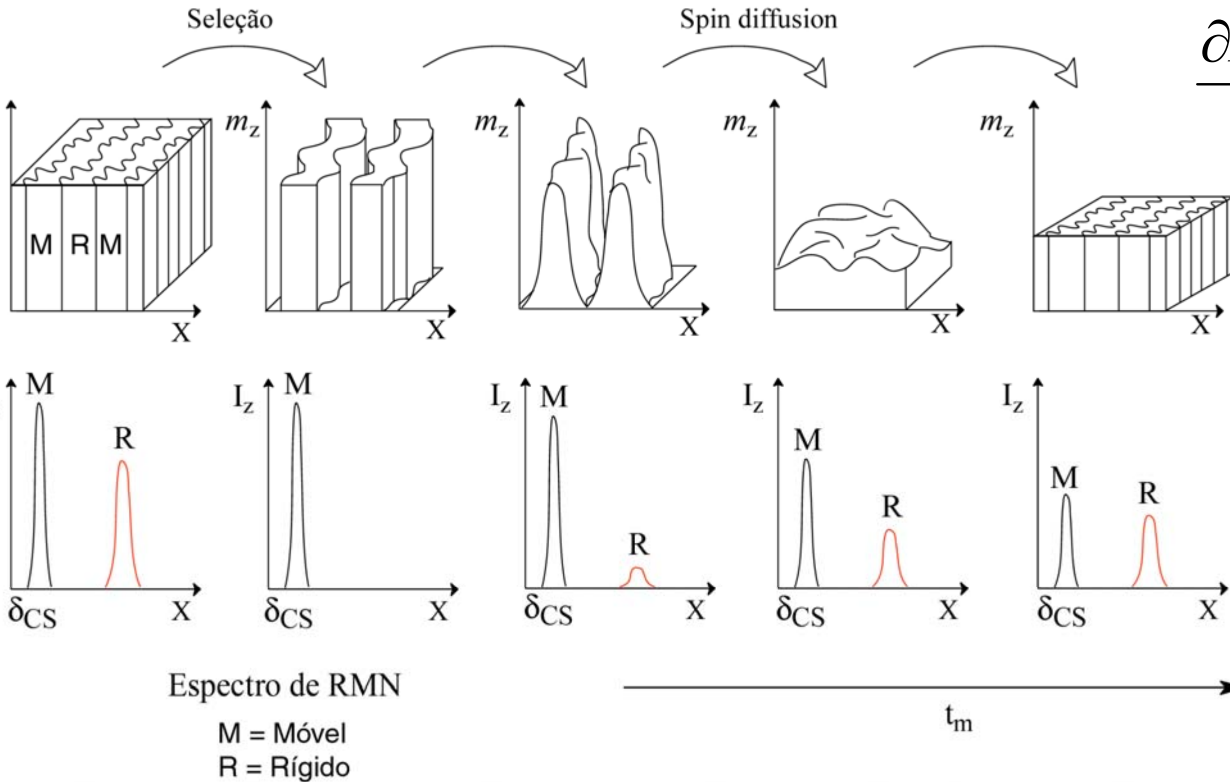
$$H_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_k \gamma^I \gamma^S \frac{3\left(\hat{\vec{I}}^j \cdot \vec{r}_{jk} / r_{jk}\right) \times \left(\hat{\vec{S}}^k \cdot \vec{r}_{jk} / r_{jk}\right) - \hat{\vec{I}}^j \cdot \hat{\vec{S}}^k}{(r_{jk})^3}$$

Interação heteronuclear ⇨ $$H_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_k \frac{\gamma^I \gamma^S}{(r_{jk})^3} \frac{1}{2} \left(3\cos^2(\theta_{ik}) - 1\right) \times 2\left(\hat{\vec{I}}_z^j \hat{\vec{S}}_z^k\right)$$

Int. homonuclear ⇨ $$H_D = -\frac{\mu_0 \hbar}{4\pi} \sum_j \sum_k \frac{\gamma^2}{(r_{jk})^3} \frac{1}{2} \left(3\cos^2(\theta_{ik}) - 1\right) \times \left(2\hat{\vec{I}}_z^j \hat{\vec{S}}_z^k - \underbrace{\hat{\vec{I}}_+^j \hat{\vec{S}}_-^k + \hat{\vec{I}}_-^j \hat{\vec{S}}_+^k}_{Flip\ Flop}\right)$$

Schmidt-Rohr *et. al*

Estrutura Básica do Experimento Spin diffusion

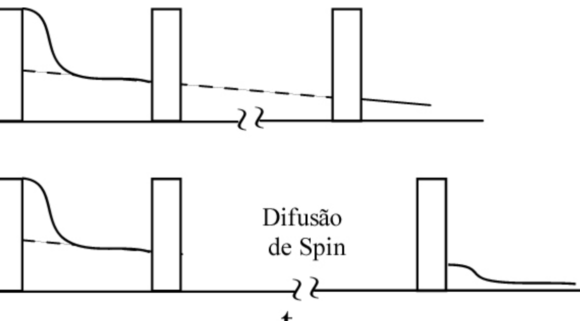


Difusão: Segunda lei de Fick

$$\frac{\partial M(\vec{r},t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 M(\vec{r},t)}{\partial r^2}$$

Caso unidimensional; d_i=0; D_m=D_r=cte

$$\frac{\partial M(x,t)}{\partial t} = \nabla \cdot \{D(\vec{r})\nabla M(\vec{r},t)\} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{D\frac{\partial}{\partial x}M(x,t)\right\}$$



Experimento Goldman-Shen

Schmidt-Rohr *et. al.*

Condições para haver Difusão

1 – Tem que haver alta densidade de prótons;

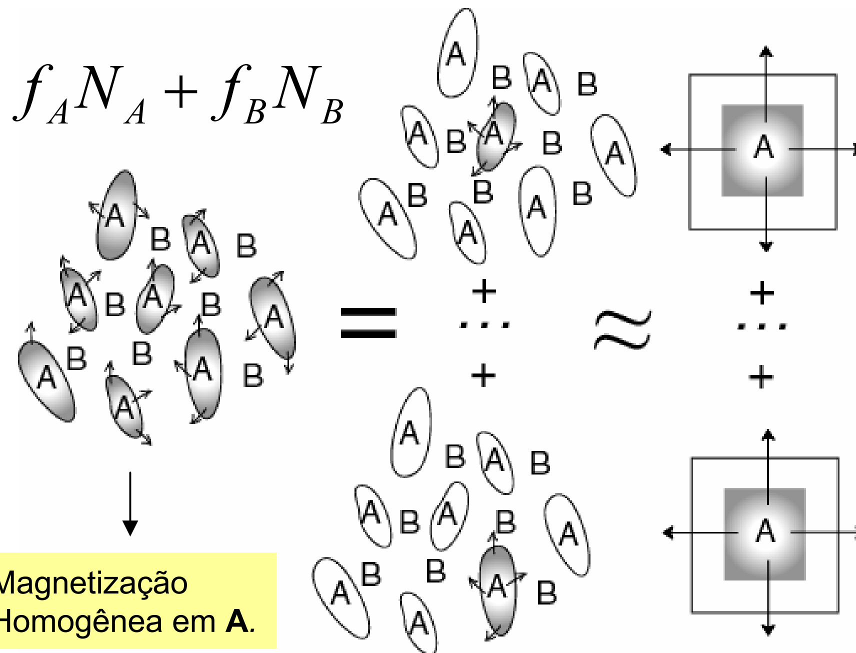
2 – Todos os spins tem um acoplamento dipolar residual devido ao movimento restrito;

3 - Deve possuir fases;

4 - uma fase rígida e outra móvel

Exemplo de Difusividade

A é a região móvel do sistema.

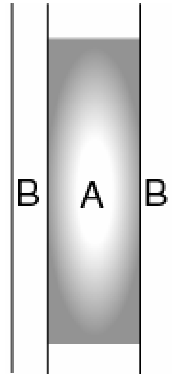


Magnetização Homogênea em **A**.

Schmidt-Rohr *et. al.*

Modelo de dimensionalidade

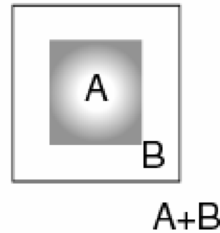
Unidimensional



$\varepsilon = 1$

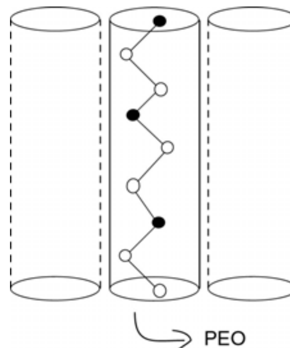
Modelo Lamelar.

bidimensional

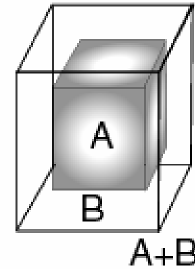


$\varepsilon = 2$

Modelo Cilindrico



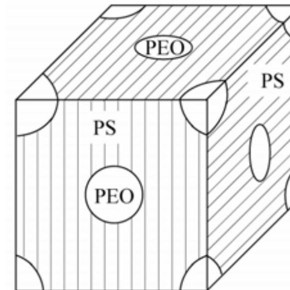
tridimensional

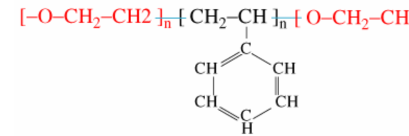


$\varepsilon = 3$

Modelo cúbico ou esfera

Modelo estrututal

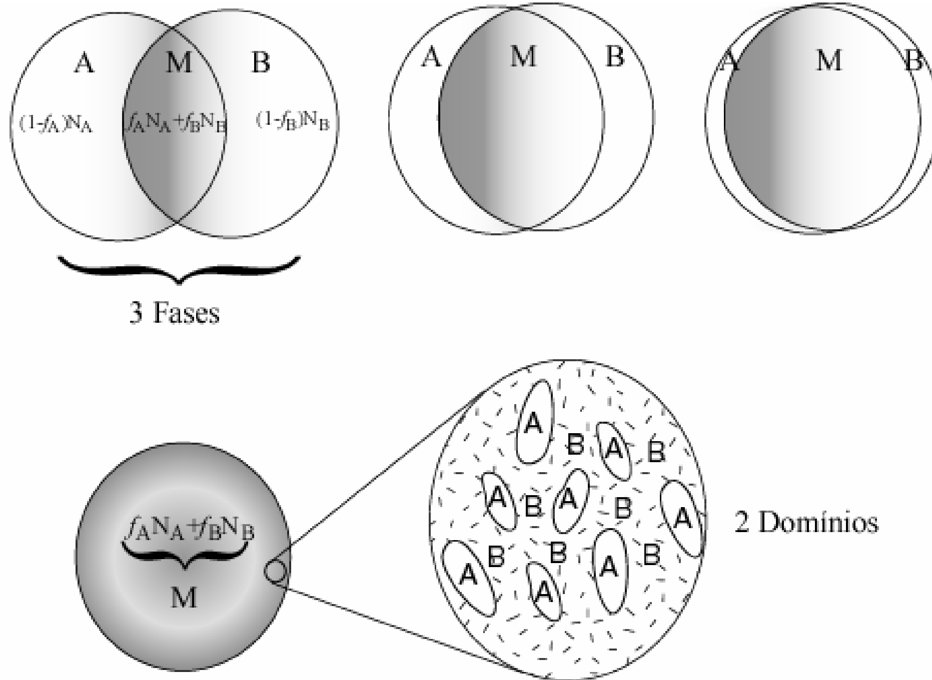




Schmidt-Rohr *et. al.*

Depois das condições...

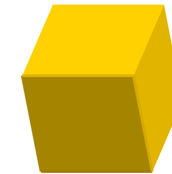
Depois de possuir estas condições, os spins individuais mudam de energia com cada outro através da conservação de energia da transição flip-flop do Hamiltoniano Dipolar.



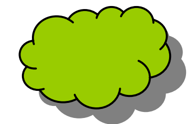
$$(1 - f_i)N_i$$ → Moles

↓

Fração remanescente

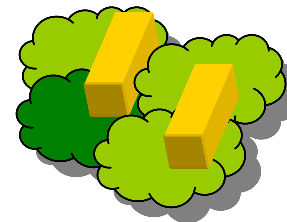


Cristalino



Amorfo

Homogeneo



Heterogêneo

Caravatti *et. al.* 1986

Sequência de Spin Diffusion

Molnar *macromolecules et. al. 2000*

•Estes pulsos podem ter valores entre 10 a 50 μs

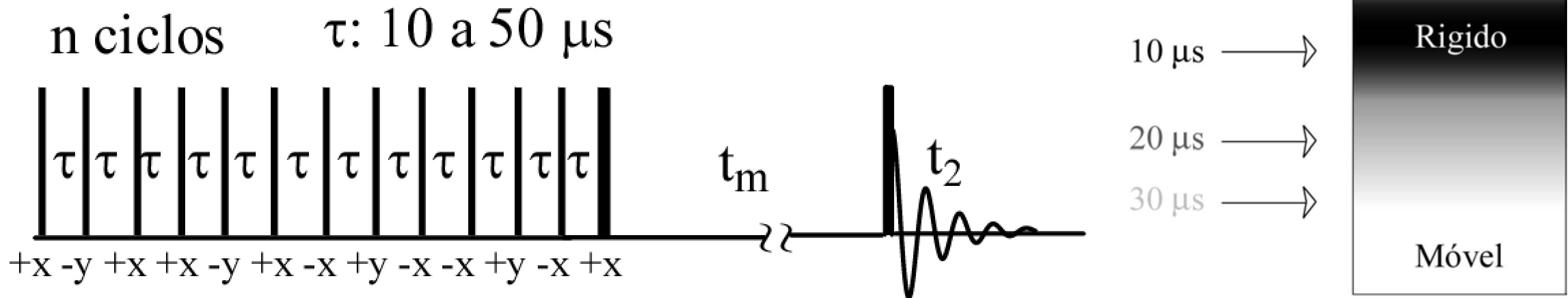
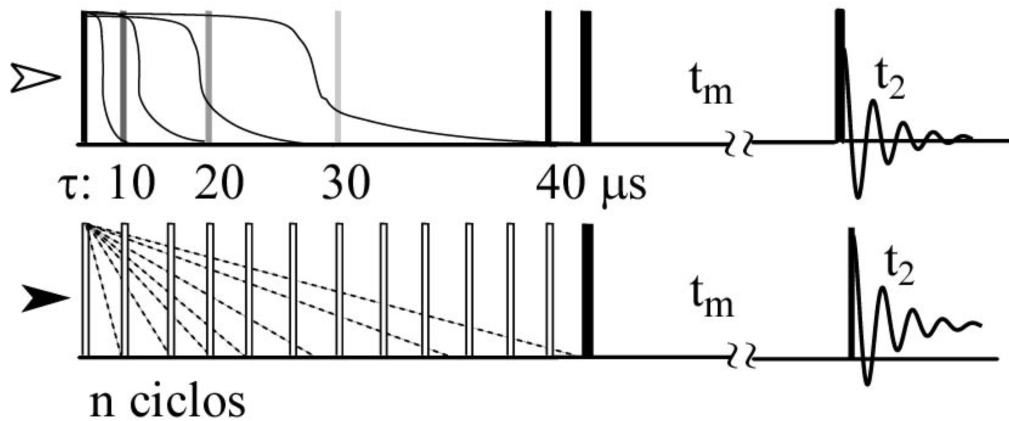


Figura : experimento de spin diffusion. Esta seqüência de pulso envolve aplicação de filtro dipolar para selecionar a fase móvel.

•O trem de pulsos é utilizado neste experimento como filtro, para que selecione somente a parte móvel do sistema em estudo.

n τ

Molnar *et. al. Macromolecules 2000*



Spiess *et. al. Acta Polym. 1998*

•Este experimento é classificado também como um experimento de *Exchange*.

Experimentos: $E(\tau d, t_m)$ x t_m : Tamanho de domínio/interface e coeficiente de difusão.

$E(\tau d, t_m)$ x τd : Seleção do domínio

Mellinger *et. al. 1999*

Dependência do Coeficiente de Difusão com T_2

Aqui nós derivamos uma expressão para D em termos do parametro de relaxação e “obtemos o comprimento da Difusão o qual pode ser relacionado com o espaçamento interdomínios ou mesmo interface”.

$$D(r_{ij}) = W(r_{ij}) r_{ij}^2 / 6 \qquad (1)$$

Onde $W(r_{ij})$ é a probabilidade de um spin flipar (flip-flop) para dois spin adjacentes. E se $\omega_0 \tau_c >> 1$. Então Kalk e Brendson mostra que:

$$W(r_{ij}) = 2/9T_2(r_{ij}) \qquad T_2 = spin - spin \qquad (2)$$

A dependencia de T_2 com r pode ser explícito como:

$$\frac{1}{T_2(r_{ij})} = \frac{C}{r_{ij}^6} \qquad (3)$$

Onde C é uma constante que depende do número quantico de spin e razão magnétogírica do núcleo. Combinando (1), (2) e (3) nós conseguimos

$$D(r_{ij}) = \frac{C}{6r_{ij}^4} \qquad (4)$$

Assink *Macromolecules* 1978

Dependência do Coeficiente …

Tendo obtido (4) pode ser integrado em todo espaço, onde a integral inicia em $2r_0$, on r_0 é o raio do átomo de hidrogenio até o infinito. O resultado é

$$D = \frac{\pi \rho C}{3 r_0} \qquad (5)$$

Onde ρ é a densidade de spins, que assumida como uniforme e isotrópic. E para avaliar os parametros ρ e C a mesma integral é realizada em (3) e obtemos

$$\frac{1}{T_2(r_{ij})} = \frac{\pi \rho C}{6 r_{ij}^3} \qquad (6)$$

Substituindo (6) em (5) obtemos então

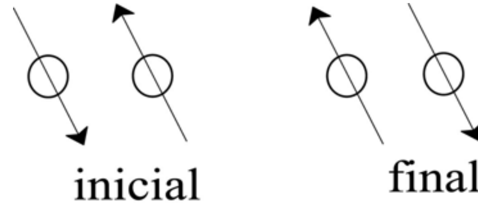
$$D = \frac{2 r_0}{T_2} \qquad (7)$$

Este resultado suporta/assume que a difusão de spin da fase móvel com T_2 longo tem uma difusão lenta. E que a difusão de spin em uma fase rígida com T_2 curto.

Assink *Macromolecules* 1978

Curiosidades ao medir Difusão de spins

A contribuição para o Hamiltoniano dipolar do sistema exprime-se por um termo denominado de flip-flop.



Dá-se a permuta mútua de estados de spin entre núcleos próximos.

O coeficiente de difusão de spin pode calcular-se a partir de

$$D = \frac{0{,}13 r^2}{T_2} \quad (1)$$

(Cheung e Gerstein 1981 e newman 1992)

r – raio de van der Waals (para o H = $1{,}17 \times 10^{-10}$ m)

A distância L para a qual a difusão de spin é eficaz durante o tempo em que ocorre a relaxação T_1

$$L = (6DT_1)^{1/2} \quad (2)$$

Para um polímero considera-se o valor típico D = $9{,}7 \times 10^{-16}$ $m^2 S^{-1}$ (Newman 1992)

Para valores de T_1:

T_1	L (nm)
100 ms	20
1s	100

Com base neste mecanismo tem sido feito muitos estudos sobre a miscibilidade de misturas poliméricas. Assim, dados dois polímeros A e B:

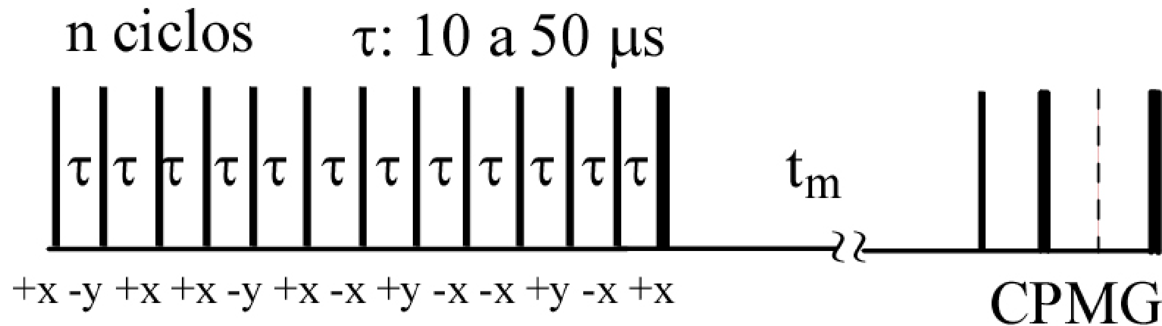
-Se T_1A e T_1B forem diferentes e obtivermos um único T_1M para a mistura:

Polímeros miscíveis na escala de 100 nm.

Se $T_{1\rho}$A e $T_{1\rho}$B forem diferentes e obtivermos um único $T_{1\rho}$M para a mistura:

Polímeros miscíveis na escala de 20 nm.

Método para medir T_2



O trem de pulsos é utilizado também neste experimento como filtro, para que selecione obtenha somente T_2 da parte móvel do sistema em estudo.

Por que medir T_2 ?

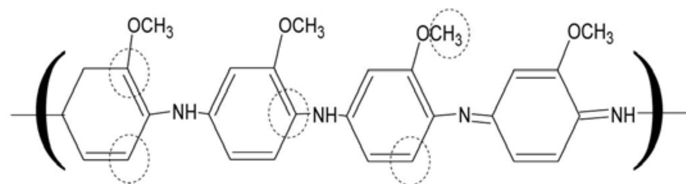
1. Se mede T_2 devido a mobilidade;
2. A constate de difusão pode ser medida em função de T_2;
3. T_2 define a largura de linha;
4. O processo de flip-flop se dá por T_2;
5. T_2 é maior para a fase móvel e menor para fase rígida;
6. T_2 da região cristalina decai a zero no processo seleção.

Mellinger *et. al.*

Amostras

Razões de Mistura POMA/PEO: (1:1), (1:0.5) E (0.5:1)

POMA - POLI(O-METOXIANILINA)



T_g ~ 150 °C (puro).

PEO - POLI(OXIDO DE ETILENO)



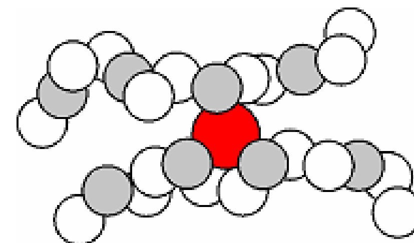
T_m ~ 60 °C

T_g ~ -60 °C (puro).

Amostra	composição	T_g (móvel) ºC	T_g (rígida) ºC
POMA/PEO	(1:1)	-	-
POMA/PEO	(1:0.5)	-	-
POMA/PEO	(0.5:1)	-	-

Razão Oxigênio-Lítio: $y = [O]/[Li]$.

T_g ~ -20 °C (dopado).



Resultado T_2

O T_2 é obtido a partir da seqüência de pulso CPMG e o seu ajuste pode ser Mono-exponencial ou bi-exponencial, devido a diferente taxas de relaxação de Diferentes grupos químicos da fase móvel do polímero

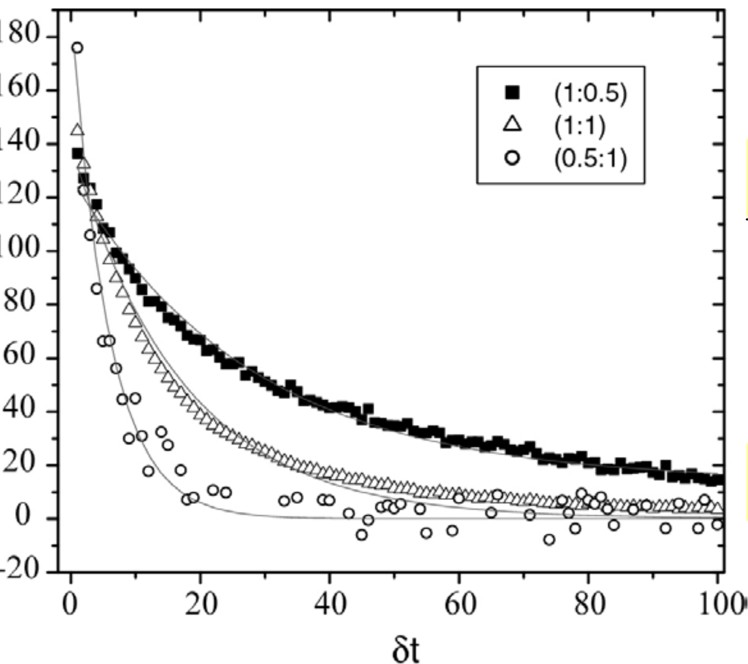


Figura: resultado do experimento CPMG com filtro dipolar .

para T_2, $0 < (T_2)^{-1} < 1000$ Hz

$$D(T_2^{-1}) = (8{,}2 \times 10^{-6} \cdot T_2^{-1{,}5} + 0{,}007)\,nm^2 / ms$$

para T_2, $1000 < (T_2)^{-1} < 3500$ Hz

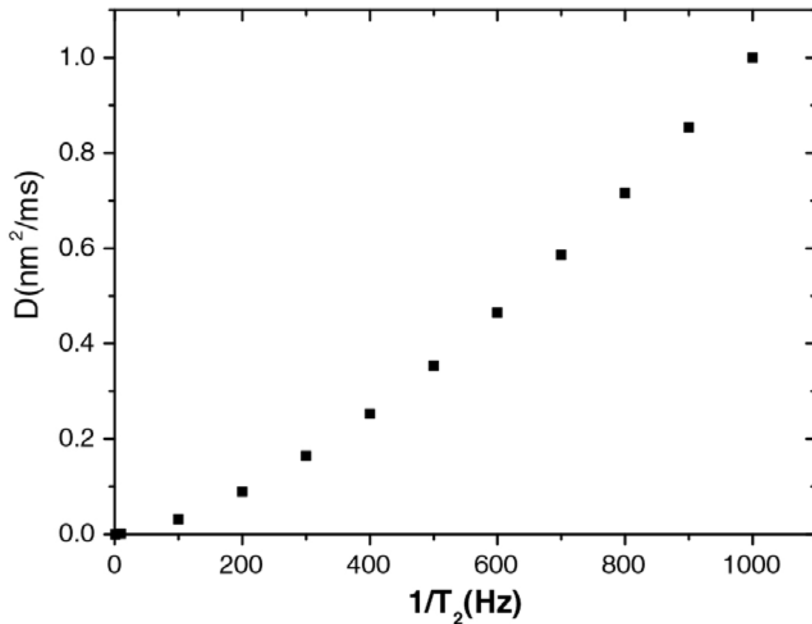
$$D(T_2^{-1}) = (4{,}4 \times 10^{-4}\, T_2^{-1.5} + 0{,}26)\,nm^2 / ms$$

Mellinger *et. al.*

Situações do coeficiente de Difusão

Nesta situação temos a variação do coeficiente de difusão devido a variação da temperatura e por isso devemos calibrá-lo para de acordo com T_2.

$$D(T_2^{-1}) = (8{,}2 \times 10^{-6} \cdot T_2^{-1{,}5} + 0{,}007) nm^2 / ms$$



$$D(T_2^{-1}) = (4{,}4 \times 10^{-4} \cdot T_2^{-1{,}5} + 0{,}26) nm^2 / ms$$

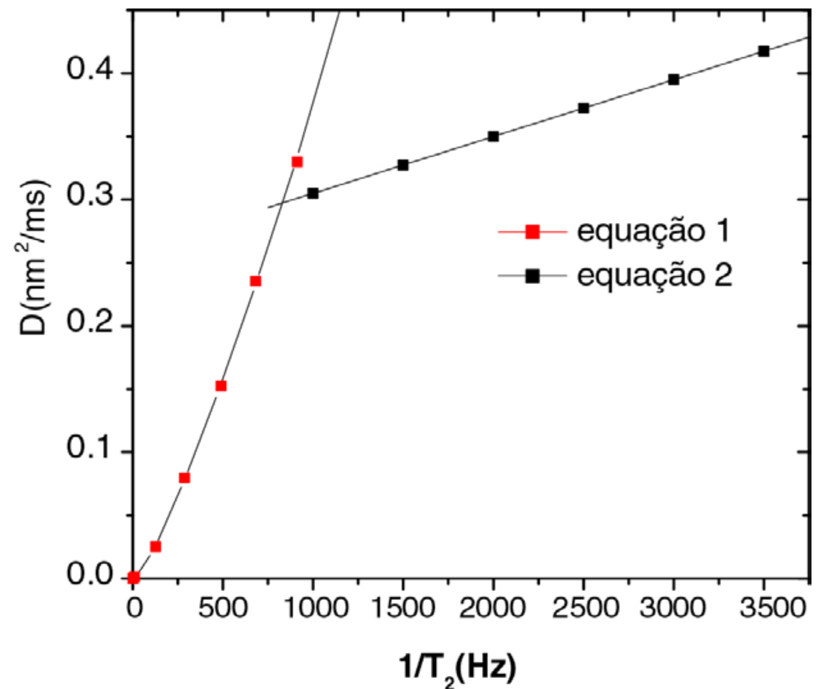
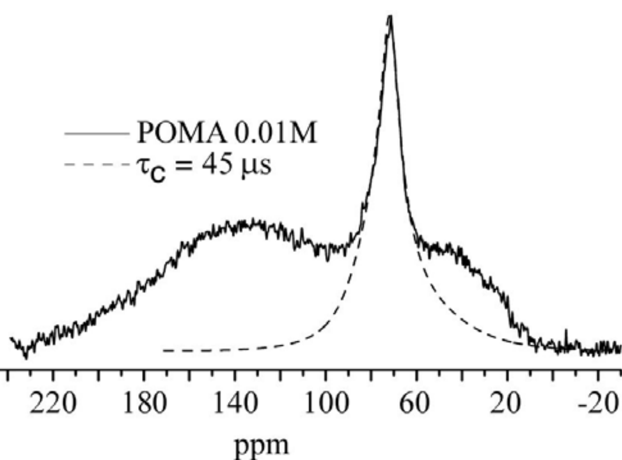


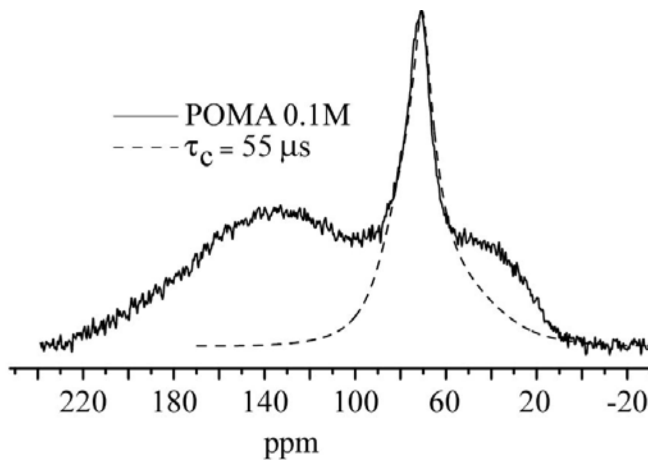
Figura: Dependência do coeficiente de difusão de spin de amostras estudadas por relaxação transversal T_2. de 0 a 1000 Hz temos todos os pontos bem descritos por uma dependência D~(*T*2)-1,5. para valores de (*T*2)-1 entre 1000 e 3500 Hz, a de pendência de D~(*T*2)-1.

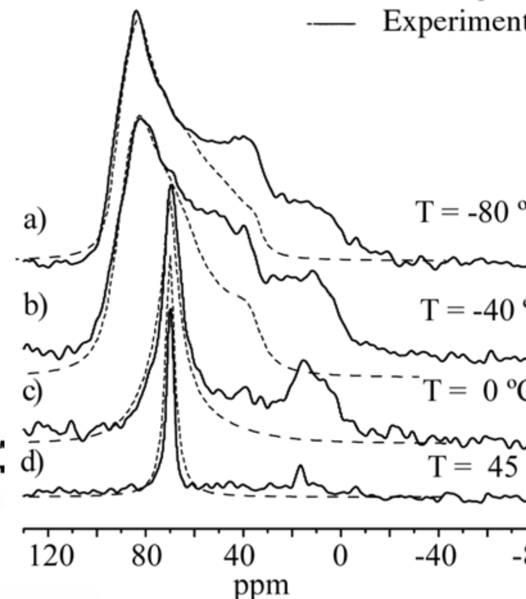
Mellinger *et. al.*

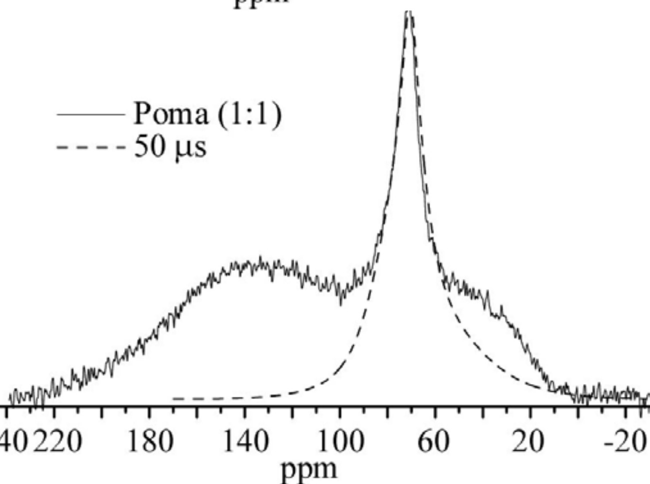
Versão Exchange 1D

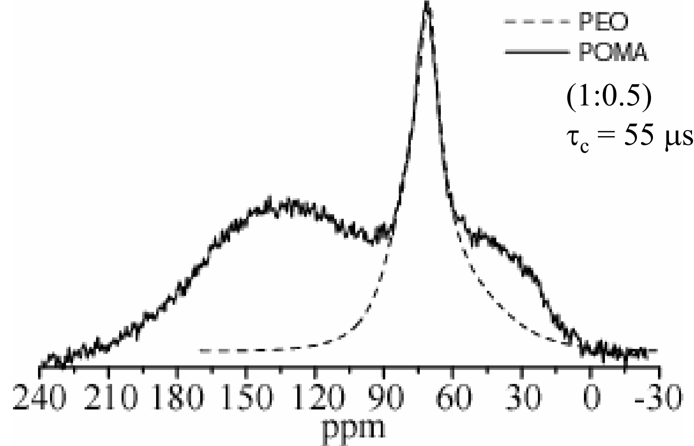
Informações obtidas por ***Exchange 1D***: Tempos de correlação - τ_c;







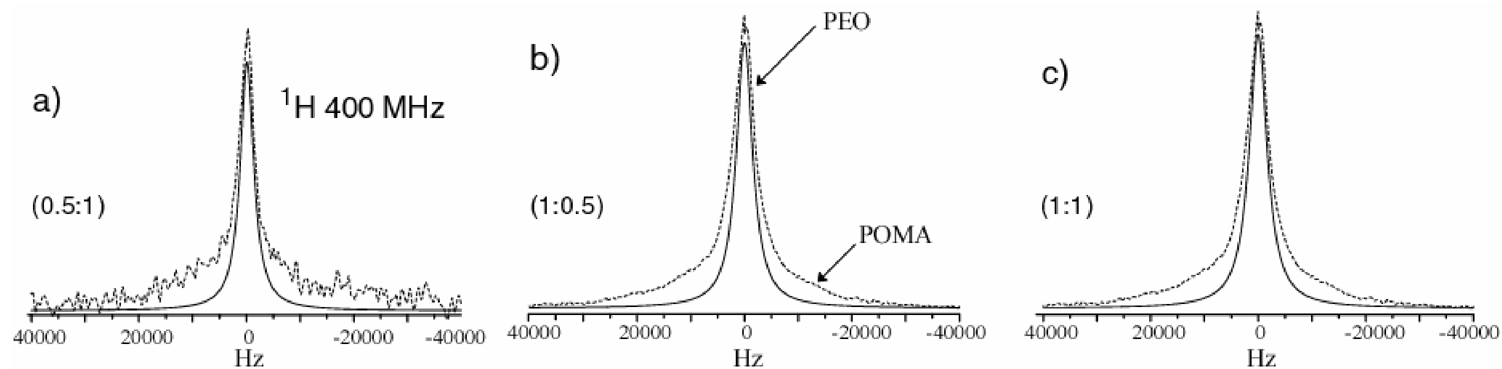




Simulação do espectro 1D para amostras de POMA/PEO dopada e não dopada. A linha pontilhada é a simulação do espectro 1D correspondente ao PEO. Nestas amostras há três diferentes valores de tempo de correlação obtidos pela Simulação 1D.

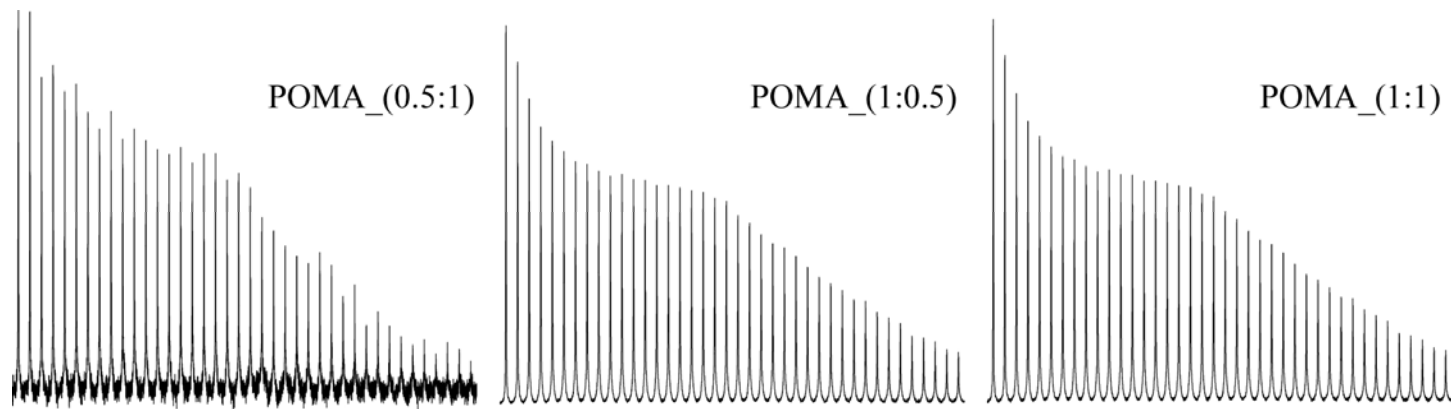
Resultado 1

Ponto de vista **Qualitativo** do experimento Spin Diffusion: fase rígida e fase Móvel.



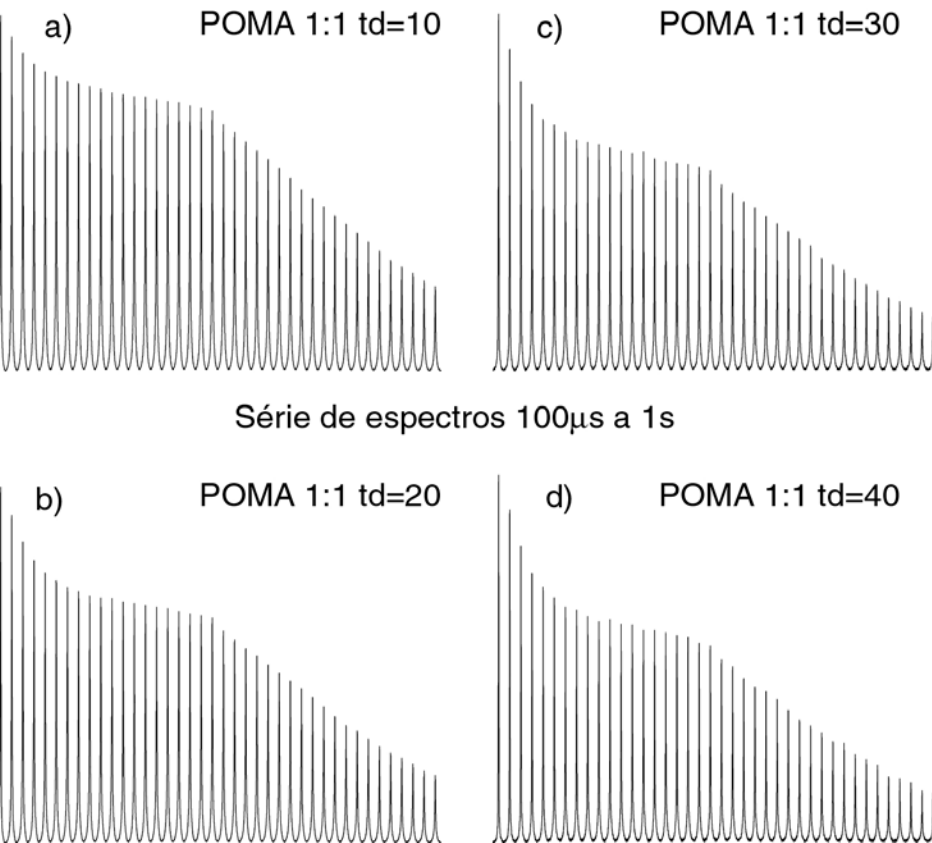
Espectro de RMN ^{1}H estático das amostras de polímeros POMA/PEO.

Caracteriza a Linha ^{1}H atribuída a diferentes domínios.

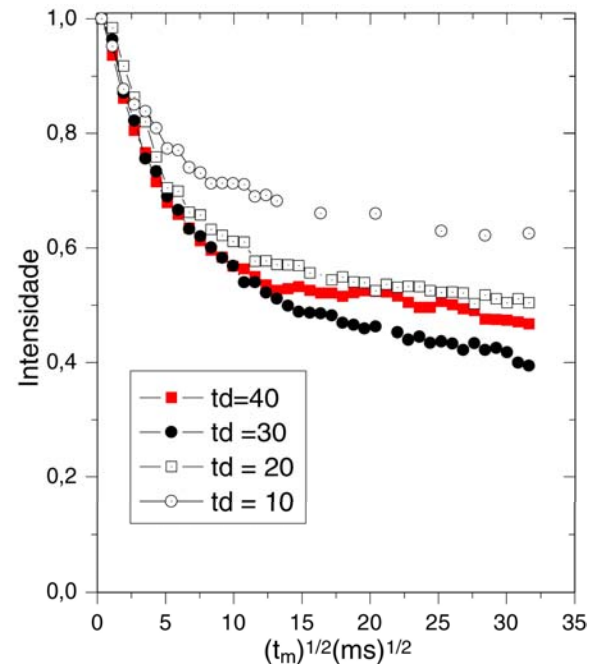


Série de espectro de RMN ^{1}H estático das amostras de polímeros POMA/PEO.

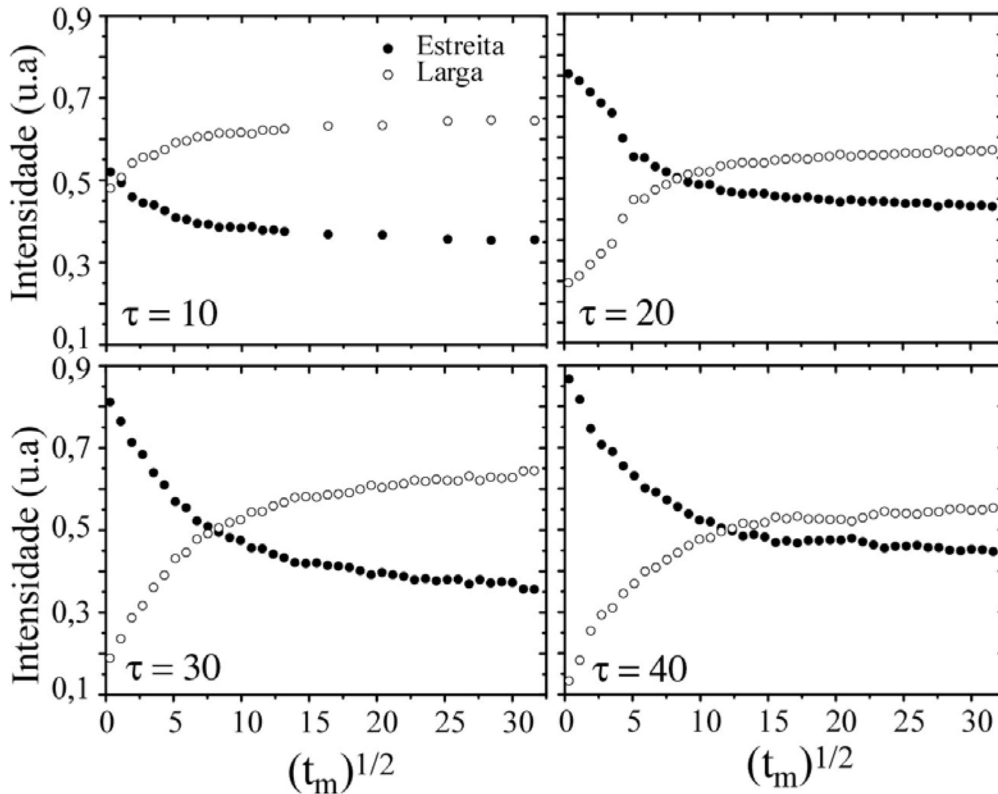
$E(\tau_d,t_m)$ x t_m : Tamanho de domínio
$E(\tau_d,t_m)$ x τd : Seleçao do domínio



Variando o Valor de t_d na sequência de pulso temos como resultado a variação da curva de difusão de spin



Mais resultados



Molnar *macromolecules et. al. 2000*

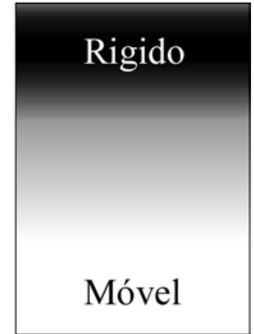


Figura: Intensidade versus $(t_m)^{1/2}$, veja que o valor da intensidade é normalizada. A Raiz de t_m está em milissegundos. Para cada par de curvas de difusão de spin foi ajustado um valor de td com intuito de averiguar a dependência da curva com o ajuste deste parâmetro.

Amostra	composição	T_d (µs)	$t_m^{1/2}$	$d_{móvel}$ (nm)	T_2 (µs)
POMA/PEO	(1:1)	40	17,8	27,21	170
POMA/PEO	(1:1)	30	15,98	24,42	170
POMA/PEO	(1:1)	20	12,06	18,43	170
POMA/PEO	(1:1)	10	11,02	16,84	170

Valores de $tm^{1/2}$

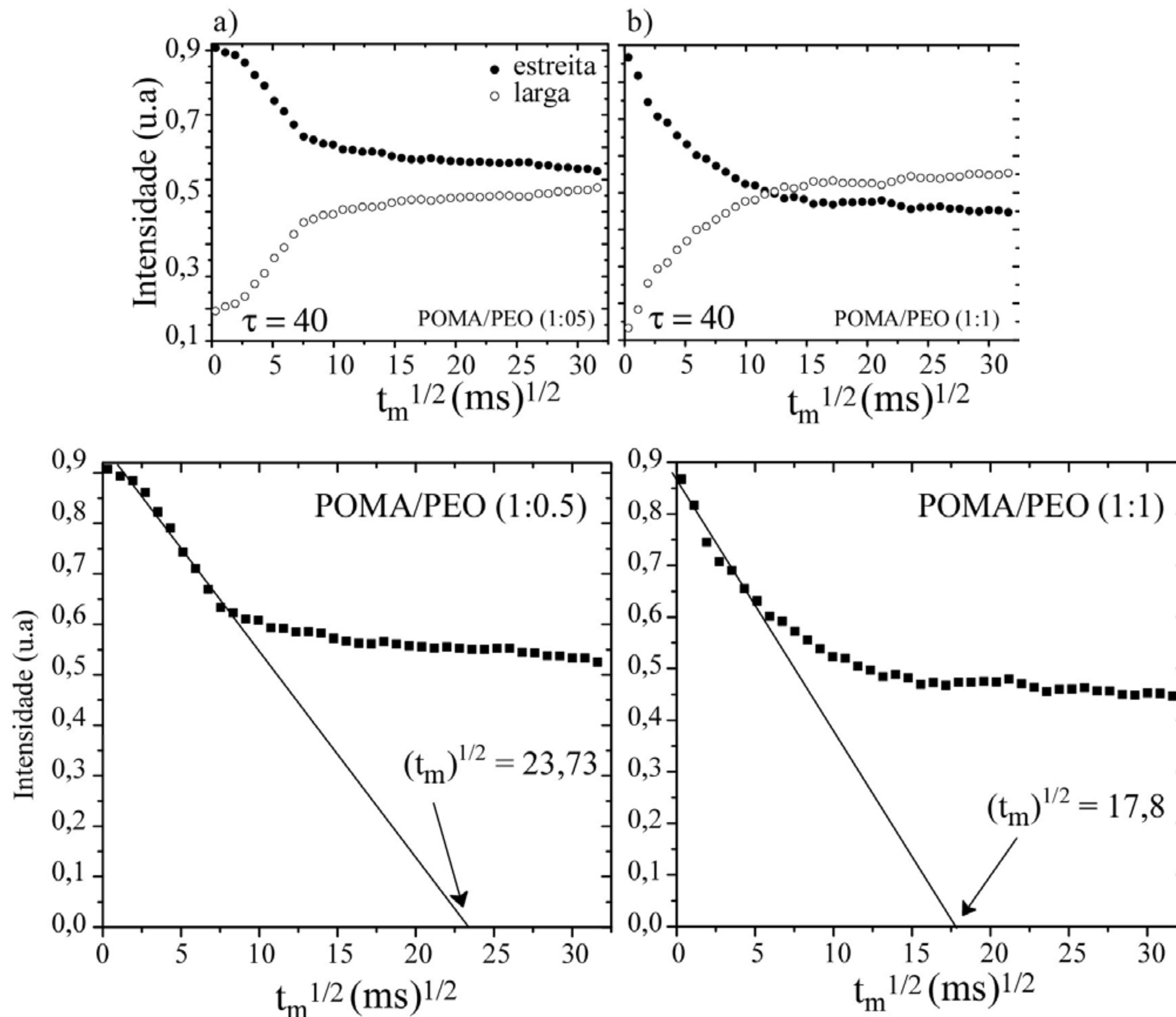


Figura: Curva de Difusão de Spin, normalizada pela intensidade I/I_0, e gráficado contra a raiz quadrada do tempo de mistura para as amostras (1:0.5) e (1:1).

Tamanho do domínio

$$D(T_2^{-1}) = (8{,}2\times10^{-6}\cdot T_2^{-1{,}5} + 0{,}007)nm^2/ms$$

$$D(T_2^{-1}) = (4{,}4\times10^{-4}\cdot T_2^{-1{,}5} + 0{,}26)nm^2/ms$$

Valores de ε

$$\varepsilon = \begin{cases} 1 - Lamelar \\ 2 - Cilindrico \\ 3 - Esfera \end{cases}$$

$$\sqrt{D_{eff}} = \frac{\sqrt{D_{móvel}D_{Rígido}}}{\left(\sqrt{D_{móvel}} + \sqrt{D_{Rígido}}\right)/2}$$

$$d_{móvel} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}}\sqrt{D_{eff}t_m^{s,0}}$$

Tabela : tamanhos de domínios, determinados a partir da curva de difusão de spins

Amostra	quantidade	t_d (μs)	$(T_m)^{1/2}$	$d_{móvel}$ (nm)	T_2 (μs)	$D_{eff}^{1/2}(nm/ms)^{1/2}$
POMA/PEO	(1:1)	40	17,8	24,21	380	0,53
POMA/PEO	(1:0.5)	40	23,73	31,92	580	0,49
POMA/PEO	(0.5:1)	40	21,07	27,95	720	0,48

Agradecimentos

Prof. Dr.Tito José Bonagamba - IFSC

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo - IFSC

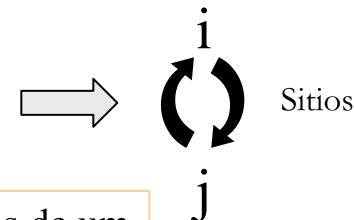
Prof. Dr. Carla Eiras – UFPI

Dr. Gerson Luiz Mantovani - IFSC

Aos colegas do LAB. de RMN do IFSC.

Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear destinadas ao Estudo da Dinâmica Molecular.

***Exchange*: significa 'Troca' ou 'Permuta'**



O princípio do *Exchange* é a medida da freqüência em dois tempos distintos de um dado segmento molecular, de maneira a se detectar a existência de processos dinâmicos lentos (*ms*-*s*) que podem produzir mudanças na freqüência de RMN.

Núcleo estudado por *Exchange* : ^{13}C – δ_{CSA} (Tensor de deslocamento química Anisotrópico) - Spin= 1/2

Objetivo é estudar o movimento molecular.

Hz (Dinâmica Lenta)

Informações obtidas por ***Exchange*** :

- Frações móveis - f_m;
- Tempos de correlação - τ_c;
- Amplitudes dos movimentos - $E(t_m,\delta\tau)$.

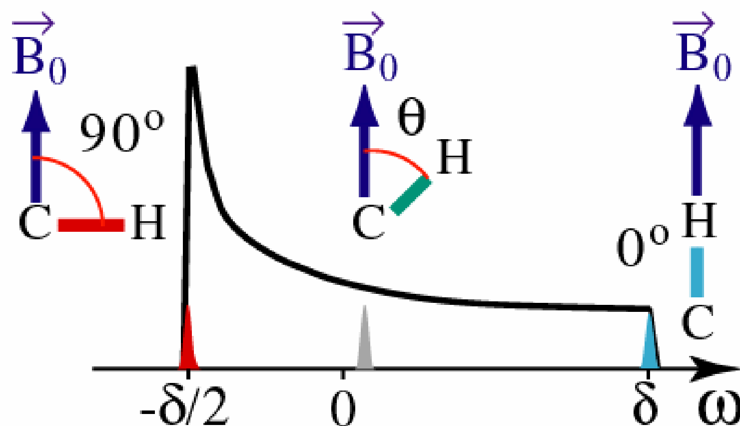
Versão *Exchange*

1D e 2D

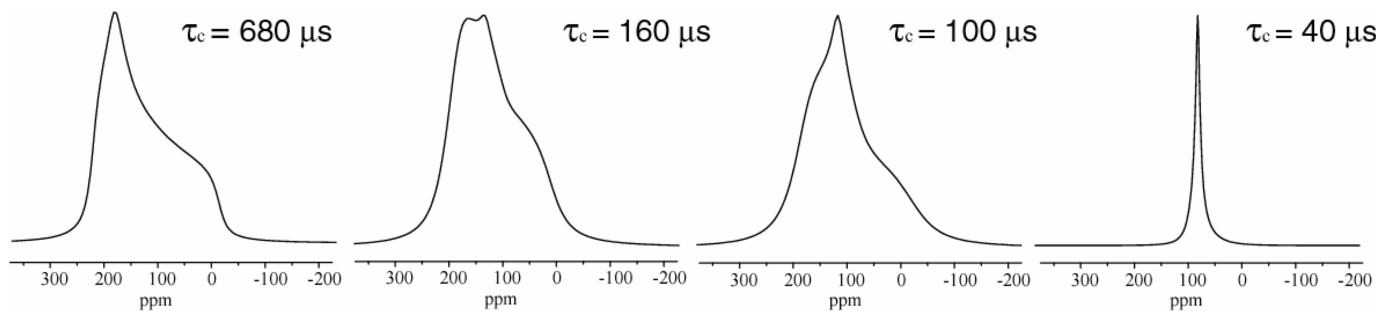
Freqüência Deslocamento Químico Anisotrópico

Desvio Químico ANISOTRÓPICO

$$\omega_{DQA}(\theta,\phi) = \frac{1}{2}\delta\left[3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\phi\right]$$



Espectro de pó do [13]C (grupos C-H) Distribuição de freqüências composta por todas as possíveis orientações entre o grupo C-H e o campo estático B_o.



Conjunto de espectros simulados para diferentes tempos de correlação do núcleo de [13]C.

Cálculo do Espectro de RMN sob ação de Movimentos Moleculares

Considerando todos os sítios moleculares (θ_i, ϕ_i)

$$\frac{dM_i}{dt} = i\Omega(\theta_i,\phi_i)M_i \quad \textbf{[1]}$$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = i\tilde{\Omega}(\theta,\phi)\vec{M} \quad com \quad \vec{M} = \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ M_n \end{pmatrix} \quad e \quad \tilde{\Omega} = \begin{pmatrix} \tilde{\Omega}_1(\theta_1,\phi_1) & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \tilde{\Omega}_2(\theta_2,\phi_2) & \cdots & 0 \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \tilde{\Omega}_3(\theta_3,\phi_3) \end{pmatrix} \quad \textbf{[2]}$$

Onde Ω é a matriz das freqüências

A Solução da equação **[2]** é:

$$\vec{M}_i = \vec{M}_i(0)\,e^{i\tilde{\Omega}t} \quad \textbf{[3]}$$

No caso de movimento molecular:

$$\frac{d\vec{M}(t)}{dt} = i\left(\tilde{\Omega} + i\tilde{\Pi}\right)\vec{M}(t) \quad \textbf{[4]}$$

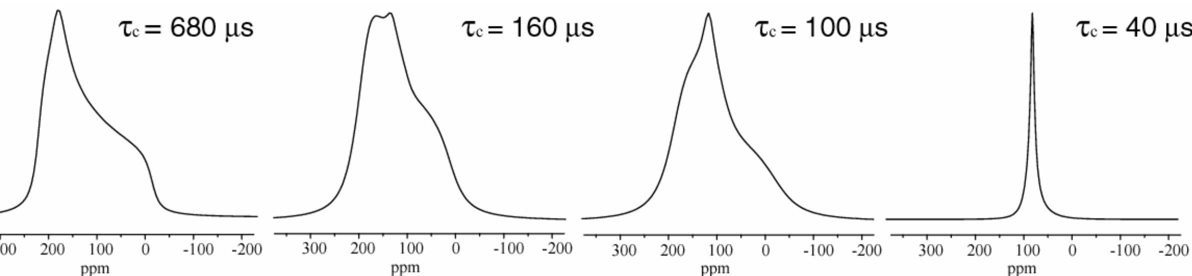
$\tilde{\Pi}$ é a matriz de *Exchange*.

1) Deve ser imaginária;
2) Elementos diagonais associados;
3) Possuir termos não diagonais.

A Solução da equação **[4]**:

$$\vec{M}_i = \vec{M}_i(0)\,e^{i\left(\tilde{\Omega}+i\tilde{\Pi}\right)t} \quad \textbf{[5]}$$

$$\tilde{\Pi} = \begin{pmatrix} -k & k \\ k & -k \end{pmatrix}$$



$$\tilde{\Pi} = \begin{pmatrix} (1-N)k & \cdots & -k & -k \\ -k & (1-N)k & \cdots & -k \\ \vdots & \cdots & \ddots & \vdots \\ -k & -k & \cdots & (1-N)k \end{pmatrix}$$

Difusão de Spins em sistemas de POMA/PEO

André Luis Bonfim Bathista e Silva
São Paulo, 2006

Licença:

<!--Creative Commons License--><a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/"><img alt="Creative
Commons License" border="0"
src="http://creativecommons.org/images/public/somerights20.pt.png"/>
Esta
obra está licenciada sob uma <a rel="license"
href="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/">Licença Creative
Commons.<!--/Creative Commons License--><!-- <rdf:RDF
xmlns="http://web.resource.org/cc/" xmlns:dc="http://purl.org/dc/elements/1.1/"
xmlns:rdf="http://www.w3.org/1999/02/22-rdf-syntax-ns#">
<Work rdf:about="">
<license rdf:resource="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/" />
<dc:type rdf:resource="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" />
</Work>
<License rdf:about="http://creativecommons.org/licenses/by/2.5/br/"><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Reproduction"/><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Distribution"/><requires
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Notice"/><requires
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/Attribution"/><permits
rdf:resource="http://web.resource.org/cc/DerivativeWorks"/></License></rdf:RDF>